

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—65638

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類 庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)5月26日
 A 63 B 37/12 120 G 511.3 6970--2C
 C 08 L 75/06 24(3) B 814 7455-4J 発明の数 1
 C 09 D 3/72 25(1) D 522 2102-4J 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯表面強度の高いゴルフボール

東村山市恩田町2-29-1

⑰特 願 昭52-130732

⑱発 明 者 小高文雄

狭山市狭山2-8

⑲出 願 昭52(1977)11月2日

⑲出 願 人 ブリヂストンタイヤ株式会社

東京都中央区京橋一丁目10番1号

⑳発 明 者 大矢知富雄
秋川市二宮1483-1

同 杉山秀男

㉑代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 表面強度の高いゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. 多官能脂肪族イソシアネートと水酸基含有量が4.3~6.0重量部の範囲にある水酸基含有ポリエステルとからなる二液性触媒硬化型ポリウレタン樹脂にパーフルオールアルキル基を側鎖として有する含フッ素重合体を0.5~10重量部添加したクリヤー塗料組成物で被覆したことを特徴とする表面強度の高いゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

本発明は表面強度の高いゴルフボールに関する。

ゴルフボールはソリッドボール、糸巻き芯に代表される核にバラタあるいはアイオノマー樹脂からなる外皮を被覆した二層ボールのいずれの場合においても、表面にホワイト塗料と被覆用クリヤー塗料が塗布されている。被覆用クリヤー塗料の役割はホワイト塗料およびカバー材料を保護する

ことによつてホワイト塗膜上にスタンプされた文字、数字、マーク等を保持すると共に白さ、光沢、美観を長時間持続させることにある。ゴルフボール被覆用クリヤー塗膜にはクラブの強烈な打撃に耐えうる強靱な耐衝撃破壊性、ホワイト塗膜との間に強い密着性、長時間日光曝露にも変色しない耐候性、優れた耐砂摩耗性、砂土および草汁汚水に対する防汚性および安定な耐水、耐油性等の厳しい諸特性が要求される。しかも高伸に伸長された系ゴムの熱破断によるゴルフボールの硬暖(コンプレッション)の低下を避けるために塗膜の硬化反応は常温もしくは40℃を越えない温度で完結されなければならない。かかる制約条件のもとで上記諸特性をいくらかでも満たすものとして従来からゴルフボールの表面に被覆されているものとして(1)多官能芳香族イソシアネートと水酸基含有ポリエステルとを常温で反応させる二液性常温硬化型ポリウレタン塗料および(2)多官能脂肪族イソシアネートと高水酸基含有ポリエステルとを触媒の存在下に40℃を越えない温度で反応させる二液

性触媒硬化型ポリウレタン塗料等がある。しかしながら(1)の常温硬化型ポリウレタン塗料および(2)の触媒硬化型ポリウレタン塗料で被覆したゴルフボールは、表面被膜の破断伸びが小さくホワイト塗膜との密着性が不十分であり、さらに表面への砂土の付着が多いため、ゴルフクラブの打撃によりひび割れ、き裂、はく離が入り易くまた砂土との回転接触によつて傷入り、摩耗がはげしく、文字、数字、マーク等が壊れて不明瞭になり、白さ、光沢、美観を失ない易いという欠点があつた。

本発明者は上記欠点を改良すべくゴルフボールの表面強度の向上に努めた結果次に示すような特定のクリヤー塗料組成物で表面を被覆することにより表面強度の高いゴルフボールが得られることを見出し、本発明を達成するに至つた。すなわち本発明は多官能脂肪族イソシアネートと水酸基含有量が4.3~6.0重量%の範囲にある水酸基含有ポリエステルとからなる二液性触媒硬化型ポリウレタン樹脂にパーフルオールアルキル基を側鎖として有する含フッ素重合体を0.5~10重量%添加し、

たクリヤー塗料組成物で表面を被覆したことを特徴とする表面強度の高いゴルフボールに係り、この様なクリヤー塗料組成物で被覆された本発明のゴルフボールは、表面被膜の破断伸びが大きく密着性が高く砂土の付着が少ないため、クラブの打撃によるひび割れ、き裂、はく離が少なく耐砂摩耗性に優れて文字、数字、マークの保持が良く、白さ、光沢、美観の持続性の長い利点を有する。

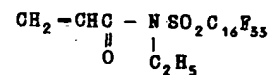
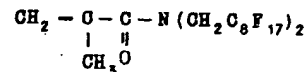
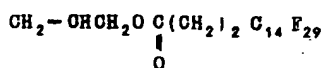
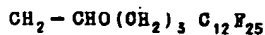
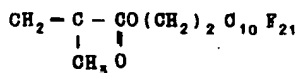
以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられる多官能脂肪族イソシアネートとしては大過剰量の脂肪族ジイソシアネートを脂肪族トリオールと反応させることによつて容易に得られるが、一般には大過剰量のヘキサメチレンジイソシアネートをトリメチロールプロパンと反応させたものが多用されている。

本発明において用いられる水酸基含有量が4.3~6.0重量%の範囲にある水酸基含有ポリエステルとしては、市販の水酸基含有ポリエステルの中から水酸基含有量が4.3~6.0重量%の範囲に入るように単独あるいは2種以上をブレンドすること

によつて容易に得られる。水酸基含有量が4.3重量%より低いと硬化しにくいし、6.0重量%以上の場合は塗膜とホワイト塗料との密着性が良くないので耐クラック性や耐屈曲性を低下させる原因となる。またこれらのポリエステルの数平均分子量は500~2,000、官能基数は2.0~10.0の範囲にあることが好ましい。

本発明において添加されるパーフルオールアルキル基を側鎖として有する含フッ素重合体は、炭素数4~20のパーフルオールアルキル基を側鎖基として有する重合性モノマーの単独重合、相互共重合もしくは他の重合性モノマーとの共重合によつて容易に得られる。炭素数4~20のパーフルオールアルキル基を側鎖基として有する重合性モノマーとしては、例えば



等の化合物があげられる。上記炭素数4~20のパーフルオールアルキル基を側鎖基として有する重合性モノマーと共重合させる他の重合性モノマーとしては、(1)アクリル酸、メタアクリル酸等のアルキルエステル類、(2)酢酸、プロピオン酸等の脂肪族ビニルエステル類、(3)スチレン、メチルスチレン等のスチレン系化合物および(4)ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類等が例示できる。ただし重合性含フッ素モノマーと他の重合性モノマーを共重合させるに当つては含フッ素モノマーを少なくとも25%以上使用することが望ましい。

本発明において、パーフルオールアルキル基を側鎖として有する含フッ素重合体の塗料樹脂分に対する添加量は0.5~10重量%であり、10重量%以

上添加しても表面強度の向上効果が上がる訳でもなく、また0.5重量%以下の添加量では添加した効果が少なく好ましくない。

上記含フツ素重合体はあらかじめ水酸基含有ポリエステル溶液側に添加しておくことが長期保存安定性の点で有利である。

本発明に於るクリアー塗料組成物は触媒の添加により常温もしくは40℃を越えない温度で24時間以内にすみやかに硬化反応が完結する。添加する触媒としては金属のもの、特にオクチル酸亜鉛が好ましく、アミン系触媒は塗膜の黄変の原因になるので避けるべきである。触媒の添加量としては塗料樹脂分に対して0.1~0.3重量%であることが望ましい。触媒はあらかじめ水酸基含有ポリエステル溶液側に添加しておくことが長期保存安定性の点で有利である。

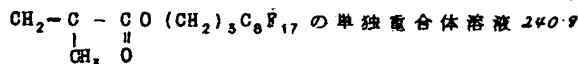
本発明に於る二液性触媒硬化型クリアー塗料組成物をゴルフボールに塗装するにあつては、多官能脂肪族イソシアネートと含フツ素重合体および触媒をあらかじめ添加しておいた水酸基含有ポ

リエステル溶液をメチルエチルケトン/酢酸ブチル/酢酸エチルグリコール/トルエンの混合物のような適当な低沸点溶媒で希釈してから所定の比率で混合し、さらに全体の樹脂分を30%前後に調整するためにシンナー溶媒を加えてスプレー式塗装機などでボールの表面に塗装する。

以下に本発明を参考例および実施例を用いて詳細に説明する。なお参考例および実施例中の「部」および「g」は重量部および重量%である。

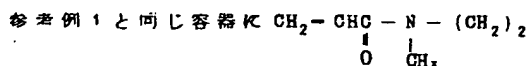
参考例 1

循環冷却器、滴下ロート、ガス導入管、温度計および攪拌機を装備した500cc容、四つ口フラスコの中に $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{C}_8\text{F}_{17}$ 50g、1,2-ジフルオロテトラエタン70g、1,1,1-トリフルオロトリクロルエタン70gおよびアセトン50gを入れ、窒素ガスを吹き込みフラスコ内を約30分間窒素置換した後、ブチルパービバレート0.6gをアセトン10gに溶解したものを滴下して、55℃で6時間攪拌しながら重合させたところ



(重合体含量19.5%)を得た。この重合体溶液をアセトンで希釈して重合体含量を10%に調整した。

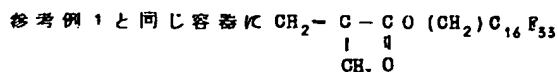
参考例 2



$\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ 40g、n-ブチルアクリレート10g、酢酸ブチル120g、メタキシレンヘキサフルオライド70gを入れ、約30分間窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル0.8gを酢酸ブチル10gに溶解したものを滴下して、60℃で8時間重合を行なつたところ $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{C}_{16}\text{F}_{33}$ と n-

ブチルアクリレートの共重合体溶液240g(重合体含量19.2%)を得た。この重合体溶液を酢酸ブチルで希釈して重合体含量を10%に調整した。

参考例 3



35g、スチレンモノマー15g、1,2-ジフルオロエタン70g、1,1,2-トリフルオロトリクロルエタン70gおよびアセトン50gを入れ、容器内を窒素置換した後、ブチルパービバレート0.6gをアセトン10gに溶解したものを滴下して、55℃で6時間重合を行なつたところ $\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CO}(\text{CH}_2)_2$

$\text{C}_{16}\text{F}_{33}$ とスチレンの共重合体溶液240g(重合体含量19.2%)を得た。この重合体溶液をアセトンで希釈して重合体含量10%に調整した。

実施例 1

- 多官能脂肪族イソシアネート溶液
デスモジュールN-75(住友バイエルウレタン社製NCO含量16.5%)を酢酸エチルで希釈して60%希液に調整したものを。
- 混合溶媒
メチルエチルケトン/酢酸ブチル/酢酸エチルグリコール/トルエンを4:1:4:1の比率で混合したものを。
- 水酸基含有ポリエステル溶液

デスマフェン 1650 (OH含量 1.7%) 20部、デスマフェン 1100 (OH含量 6.5%) 30部およびデスマフェン 1200 (OH含量 5.2%) 50部 (いずれも住友バイエルウレタン社製) からなる3者ブレンド物 (水酸基含有率 4.89%) を上記 b の混合溶媒に溶解させて樹脂分 30.3% 溶液に調製したもの。

d. オクチル酸亜鉛の 10% トルエン溶液

e. 参考例 1 で合成した重合体溶液

の各成分のうち a の溶液 25 部、c の溶液 75 部、d の溶液 1 部、e の溶液 10 部およびシンナー溶媒 40 部を混合してゴルフボール被覆用クリアー塗料組成物を調製した。本塗料組成物のポットライフは約 6 時間であり塗装作業上十分に安定性のある低粘度液体であつた。本塗料組成物を、ホワイト塗料を塗装し硬化させて文字、数字およびマークをスタンプしたゴルフボールの上にスプレー式塗装機でボールを回転させながら塗布した後、40℃で 24 時間乾燥して硬化させた。クリアー塗料硬化後のボールの硬度 (

コンプレッション) には何らの低下も見られなかつた。比較例として a の溶液 25 部、c の溶液 75 部、d の溶液 1 部およびシンナー溶媒 40 部を混合してクリアー塗料組成物を調製し同様にゴルフボールに塗装して硬化させた。本実施例および比較例のゴルフボールについて以下の方法で比較試験を行なつた。

1. クラブの打撃に対する耐衝撃破壊性

ゴルフクラブ #1 ウッド (ドライバー) を使ってヘッドスピード 45 m/sec でゴルフボールの同一部分を繰り返し打撃してボールの表面にひび割れ、はく離、き裂が発生するまでの打撃回数を求めた。また #9 アイアンを使ってヘッドスピード 35 m/sec で繰り返し打撃して同様にボール表面に傷が発生するまでの打撃回数を求めた。結果は次の通りであつた。

	ドライバーの打撃	アイアンの打撃
本実施例のボール	16 回	13 回
比較例の "	11 回	8 回

本実施例のゴルフボールはクラブの打撃に対して耐衝撃破壊性の優れた強靱なものであることが判明した。

2. 砂摩耗試験

ボールミルの中に本実施例および比較例のゴルフボールを各々 3 個とバンカー砂を水洗して風乾させたものを 800 g 入れ、約 20 回/分の回転速度で 60 分間回転させた後、試験ボールを取り出して水洗し風乾させてからボール表面の傷入り、破壊状態を拡大鏡で観察した。観察結果を第 1 図 a および b (倍率 10 倍の表面拡大写真) に示す。第 1 図 b に示されるように比較例のゴルフボールの表面にはき裂、ひび割れが入り文字、数字、マークが擦れて不明瞭になるほどはげしく摩耗しているのに対して、第 1 図 a に示されるように本実施例のゴルフボールは傷入りが少なく光沢が残されており文字、数字、マークが明瞭に保持されて耐砂摩耗性の良好なものであることが判明した。

実施例 2

水酸基含有ポリエステル溶液としてデスマフェン

1650 15 部、デスマフェン 1100 35 部およびデスマフェン 1200 50 部からなる 3 者ブレンド物 (水酸基含有率 5.13%) を実施例 1 の b の混合溶媒に溶解させて樹脂分 28.8% に調整したもの 75 部を用い、実施例 1 の a の溶液 25 部、実施例 1 の d の溶液 1 部、参考例 2 で合成した重合体溶液 10 部およびシンナー溶媒 40 部と混合して被覆用クリアー塗料組成物を調製し実施例 1 と同じ方法でゴルフボールに塗装して硬化させた。比較例として上記クリアー塗料組成物において参考例 2 で合成した重合体溶液 10 部だけを除いて同様にクリアー塗料組成物を調製してゴルフボールに塗装し硬化させた。

1. 砂傷試験

本実施例および比較例のゴルフボールを、約 5 mm の厚さに敷き詰められたシリカ砂の上に置き、1 m の高さより 5 kg の金属物体を落下させてボールの表面への砂のめり込みによる傷入り試験を行なつた。比較例のゴルフボールの表面は砂のめり込み先端部より細かいひび割れ、き

裂が発生しているのに対して、本実施例のゴルフボールの表面には砂のめり込みにより傷入りがはるかに少なかった。

2. き裂、はく離試験

内径12mmの円筒V型ミキサーの中に本実施例および比較例のゴルフボール各々3個と化粧砂(兼水)800gを入れ、約15回/分の回転速度で30分間回転させてボール表面の擦過傷試験を行なった。ミキサーの中から取出した試料ボールを水洗し風乾してから拡大鏡で表面の擦過傷を観察したところ、比較例のゴルフボールの表面はティンブル外の凸部分が擦れて摩耗がひどくティンブル内の凹部分にもき裂、はく離が生じているのに対して本実施例のボールの表面は擦過傷がはるかに少ないものであつた。

実施例 3

水酸基含有ポリエステル溶液としてデスマフェン1650 15部、デスマフェン1150(OH含有量5.0%) 40部およびデスマフェン1200 45部からなる3者ブレンド物(水酸基含有量4.60%)を実施例

1のbの混合溶媒に溶解させて樹脂分32.2%に調整したもの75部を用い、実施例1のaの溶液25部、実施例1のdの溶液1部、参考例3で合成した重合体溶液15部およびシンナー溶媒40部と混合して被覆用クリヤー塗料組成物を調製し実施例1と同じ方法でゴルフボールに塗装して硬化させた。比較例として上記塗料組成物において参考例3で合成した重合体溶液15部を除いて同様にクリヤー塗料組成物を調製してゴルフボールに塗装して硬化させた。

本実施例および比較例のゴルフボールについて、実際にプロゴルファーによるバンカーショット(23ヤードピン狙い、クリーンショット、サンドウエッジ使用)を行いショット部へのバンカー砂の付着状態、水洗後の観察による砂のめり込み跡、ひび割れやき裂、はく離の発生状態を比較評価した。結果は次の通りであつた。

評価項目	本実施例のボール	比較例のボール
砂の付着	少ない	多い
砂のめり込み	少ない	多い
ひび割れ、き裂	ほとんどなし	あり

また水洗後のボール表面の拡大写真(倍率10倍)を第2図aおよびbに示す。第2図aは本実施例のゴルフボール、第2図bは比較例のボールに関するものである。

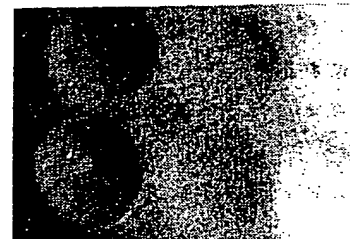
本実施例のゴルフボールは実際のバンカーショットにおいても砂の付着が少なくひび割れき裂の発生しにくい表面の強靱なものであることが実証された。

4. 図面の簡単な説明

第1図aおよびbはそれぞれ本発明のボールおよび比較例のボールの砂摩耗試験後の表面拡大写真、第2図aおよびbはそれぞれ水洗した使用済ボールの表面拡大写真である。

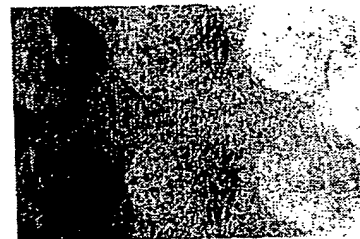
第1図

(a)



実施例

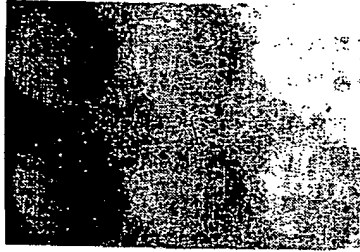
(b)



比較例

第2図

(a)



実例

(b)



比較例

特開昭54-65638(6)
手続補正書(方式)
昭和32年2月13日

特許庁 長官 殿 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和32年 特許願第130732号

2. 発明の名称

表面強度の高いゴルフボール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(昭和32年1月1日住居表示実施により変更)

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(527) プリヂェストンタイヤ株式会社

4. 代理人 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
山ビルディング7階
電話(581)2241番(代表)

(5925) 弁理士 杉村 暁 秀

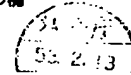
外1名

5. 補正命令の日付

昭和32年1月31日

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明および
図面の簡単な説明の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)



- 1. 明細書第13頁第10行の「拡大鏡」を「顕微鏡」に訂正し、
同頁第11行の「表面拡大写真」を「表面の顕微鏡写真」に訂正する。
- 2. 同第13頁第10行の「拡大鏡」を「顕微鏡」に訂正する。
- 3. 同第17頁第6行の「拡大写真」を「顕微鏡写真」に訂正し、
同頁第16~17行および第18行の「表面拡大写真」を「表面の顕微鏡写真」に訂正する。

代理人弁理士 杉村 暁 秀
外1名



JP 54065638

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002250715

WPI Acc No: 1979-49914B/ 197927

Clear coating compsn. for golf balls - contains fluorine-contg.
polymer

and polyurethane

Patent Assignee: BRIDGESTONE TIRE KK (BRID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54065638	A	19790526				197927 B

Priority Applications (No Type Date): JP 77130732 A 19771102

Abstract (Basic): JP 54065638 A

Golf ball is coated with a clear paint compsn. formed by adding 0.5-10 wt.% of fluorine-contg. polymer having perfluoroalkyl group as side chain to two-liquid catalyst-hardening type polyurethane resin consisting of poly functional aliphatic isocyanate and hydroxyl group-contg. polyester of 4.3-6.0 wt.% hydroxyl group content. The surface film of the golf ball has a large breaking elongation, high adhesive strength and excellent abrasion resistance, and causes little cracking and little peeling by impact by club. The golf ball can retain letters, marks, whiteness, lustre and good appearance.

Title Terms: CLEAR; COATING; COMPOSITION; GOLF; BALL; CONTAIN;
FLUORINE;

CONTAIN; POLYMER; POLYURETHANE

Index Terms/Additional Words: POLYFLUOROCARBON

Derwent Class: A25; A86; P36

International Patent Class (Additional): A63B-037/12; C08L-075/06;
C09D-003/72

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E10; A05-G02; A07-A04E; A12-B01F; A12-B01K;
A12-F01

Plasdoc Codes (KS): 0210 0218 0231 1296 1300 1345 1760 1770 2020 2198
2285

2493 2593 2613 2617 2635 2657 2659 2726 2854 0493 0500 0598 0968 0495
0502 0600 0789 0970 0306 0307 0496 0503 0601 0790 0971

Polymer Fragment Codes (PF):

001 011 04- 040 062 064 074 076 077 081 085 090 150 157 169 177 207
209

212 231 239 341 359 40- 443 473 477 516 521 551 552 556 567 573
597

598 600 663 688

002 011 034 04- 040 062 064 066 067 074 076 077 081 085 090 150 157
169

177 207 209 212 231 239 27& 341 359 40- 443 473 477 516 521 551
552

556 567 573 597 598 600 663

003 011 034 04- 040 055 056 062 064 074 076 077 081 085 090 150 157
169

177 207 209 212 231 239 27& 341 359 40- 443 473 477 516 521 551

552

556 567 573 597 598 600 663

004 011 034 04- 040 055 056 062 064 066 067 074 076 077 081 085 090

150

157 169 177 207 209 212 231 239 28& 341 359 40- 443 473 477 516

521

551 552 556 567 573 597 598 600 663